

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS**
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT**
- ILLEGIBLE TEXT**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLORED PHOTOS**
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/83 23

PCT/JP99/05866

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

乙人

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月24日

REC'D 10 DEC 1999

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第270795号

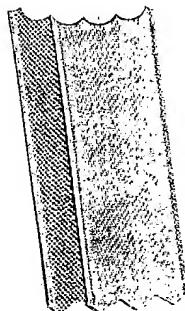
WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

東洋紡績株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3081778

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0622

【提出日】 平成11年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/62

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社
総合研究所内

【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】産業資材用ポリエステル繊維及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒を用い、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすようなポリエステル重合触媒を用いて重合された産業資材用ポリエステル繊維。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275°C、0.1Torrの減圧度で固有粘度が0.5d l g^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 热安定性指標 (TD) : $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度0.6d l g^{-1} のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【請求項2】金属および／または金属化合物1種以上と、下記一般式(1)および／または(2)の構造を含む化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物からなる触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項1記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化1】



【化2】



(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項3】金属および／または金属化合物が、アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項4】アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物がLi,Na,K,Rb,Cs,Be,Mg,Ca,Sr,Baから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項3記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項5】金属および／または金属化合物がAl,Ga,Tl,Pb,Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項6】金属および／または金属化合物がTl,Pb,Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項7】金属および／または金属化合物がSc,Y,Zr,Hf,Vから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項8】金属および／または金属化合物がSc,Y,Zr,Hfから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項9】金属および／または金属化合物がCr,Ni,Mo,Tc,Reから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項10】金属および／または金属化合物がCr,Niから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維

【請求項11】金属および／または金属化合物がRu,Rh,Pd,Os,Ir,Ptから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項12】金属および／または金属化合物がRu,Pdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項13】金属および／または金属化合物がCu,Ag,Au,Cd,Hgから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項14】金属および／または金属化合物がCu,Agから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項15】金属および／または金属化合物がランタノイドから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項16】金属および／または金属化合物がLa,Ce,Sm,Eu,Gdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項17】金属および／または金属化合物がインジウムおよび／またはその化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項18】金属および／または金属化合物がMn,Co,Znから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

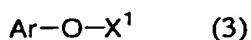
【請求項19】金属および／または金属化合物がFe,Nb,Ta,Wから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項20】金属および／または金属化合物がFeおよび／またはその化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

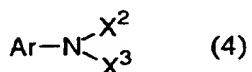
【請求項21】金属および／または金属化合物がテルル、珪素、硼素および／またはそれらの化合物である請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項22】一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物である請求項2～21のいずれかに記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化3】



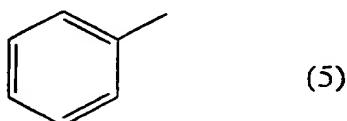
【化4】



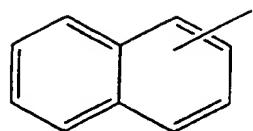
(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

【請求項23】一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項2記載の産業資材用ポリエステル繊維

【化5】

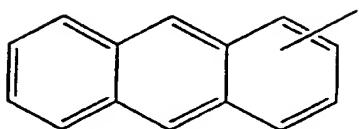


【化 6】



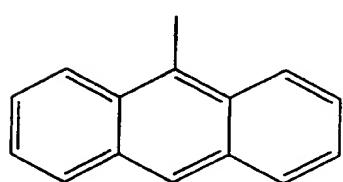
(6)

【化 7】



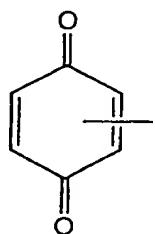
(7)

【化 8】



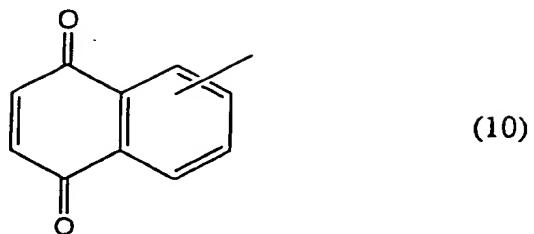
(8)

【化 9】

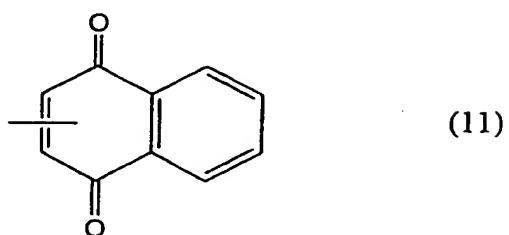


(9)

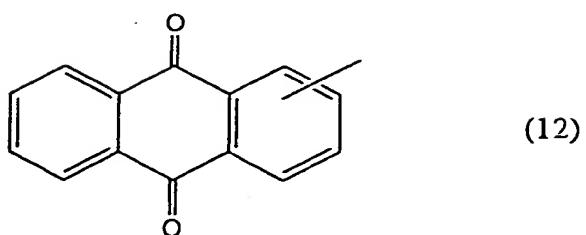
【化10】



【化11】

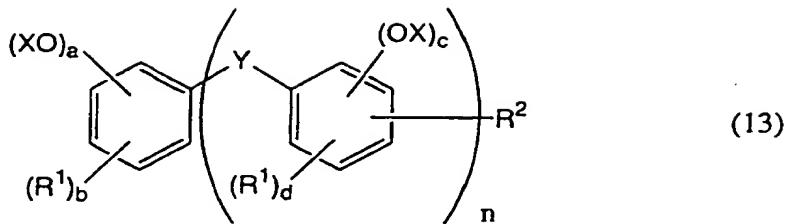


【化12】

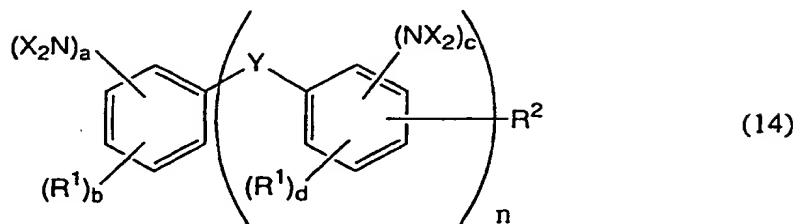


【請求項24】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化13】



【化14】

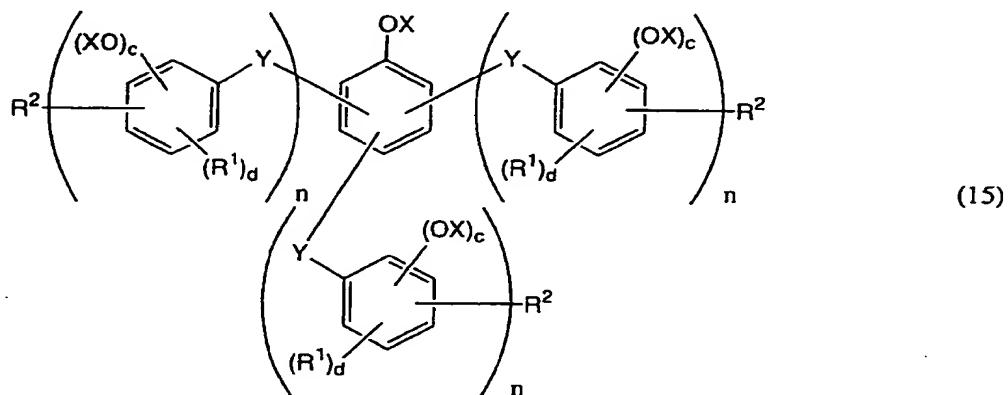


(式(13)～(14)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各R²は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合

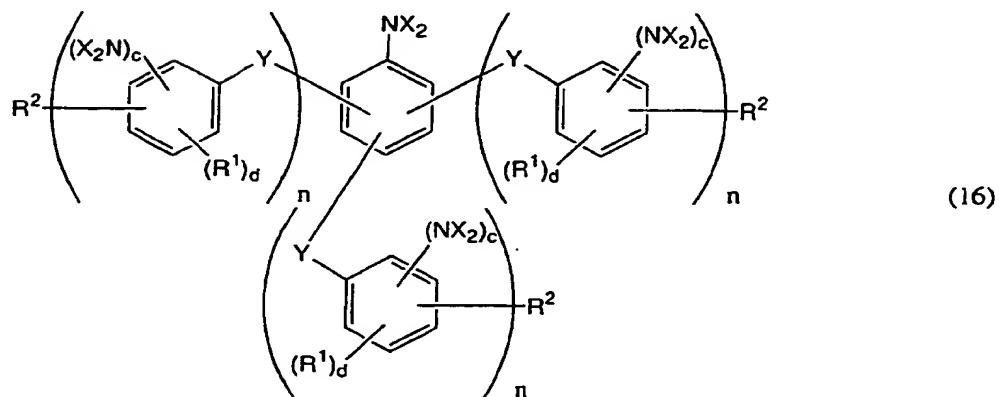
、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、1≤a+b≤5、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

【請求項25】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化15】



【化16】

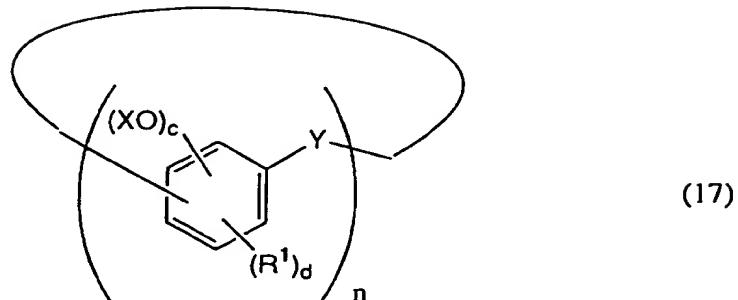


(式(15)～(16)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水

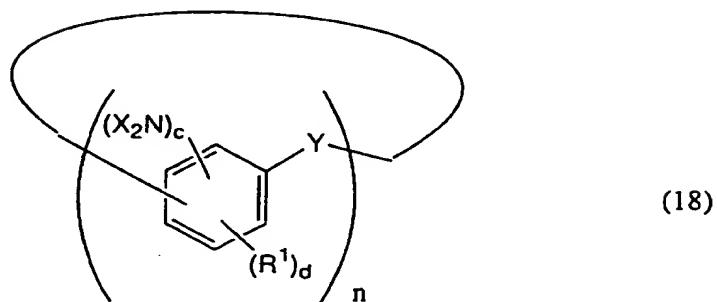
素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各R²は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-0-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-C00-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

【請求項26】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル纖維。

【化17】



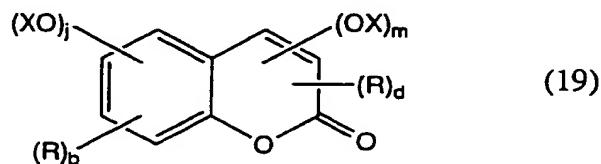
【化18】



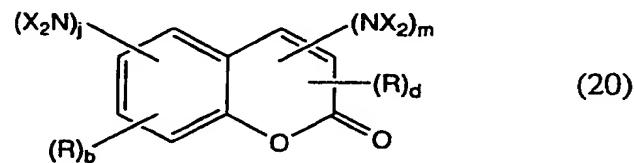
(式(17)～(18)中、各R¹は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なっていてもよい。)

【請求項 27】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の産業資材用ポリエステル繊維。

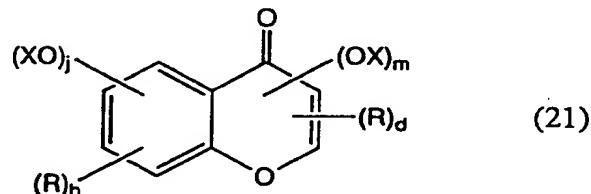
【化 19】



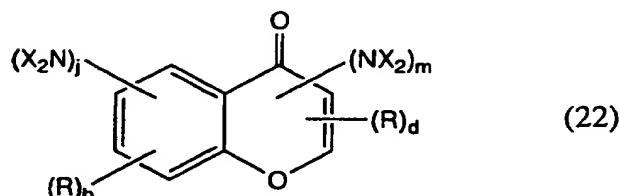
【化 20】



【化 21】



【化 22】

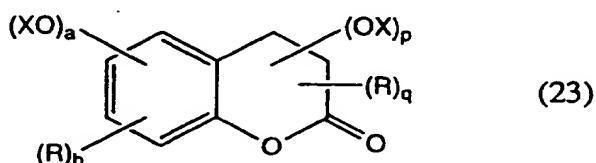


(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水

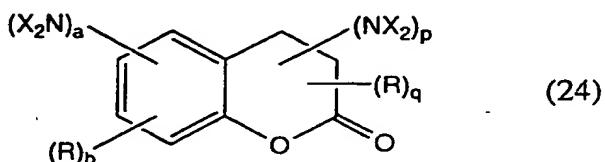
素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。)

【請求項28】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

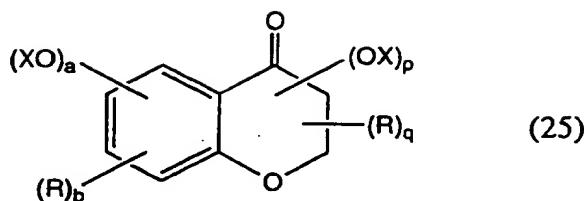
【化23】



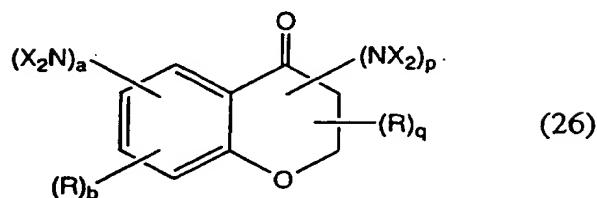
【化24】



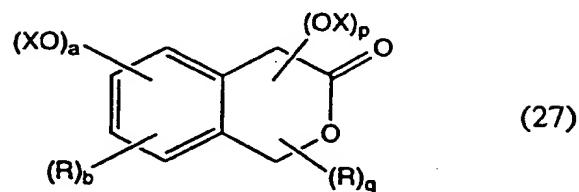
【化25】



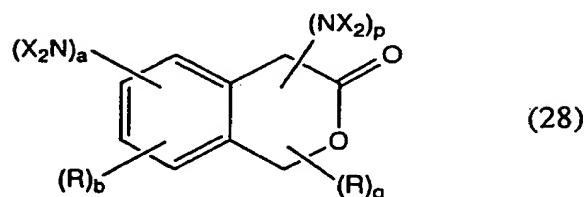
【化26】



【化27】



【化28】

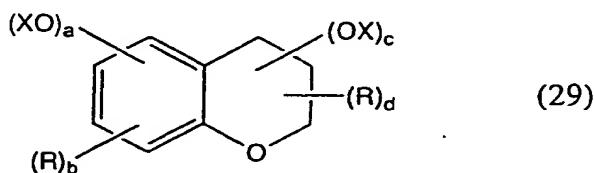


(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、

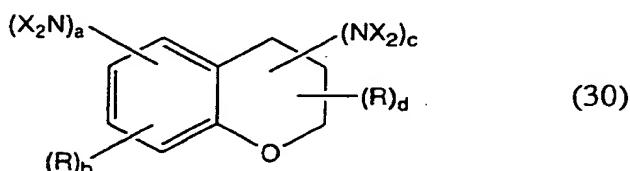
ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 4$ 、 $0 \leqq p+q \leqq 2$ である。)

【請求項29】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

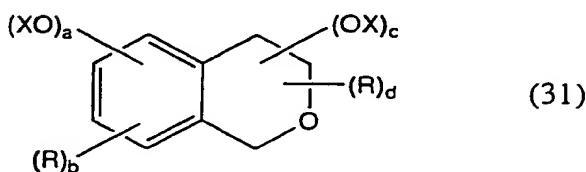
【化29】



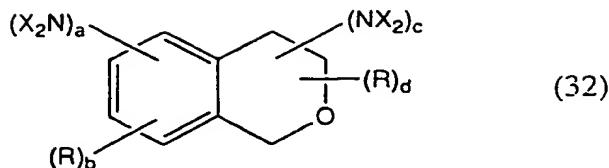
【化30】



【化31】



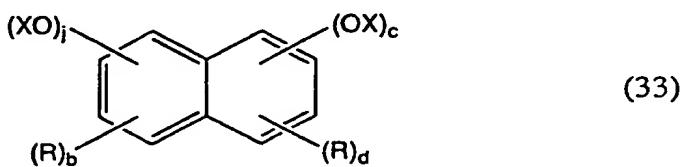
【化32】



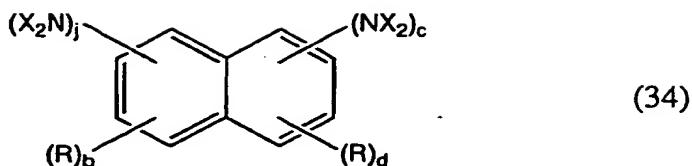
(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

【請求項30】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル纖維。

【化33】

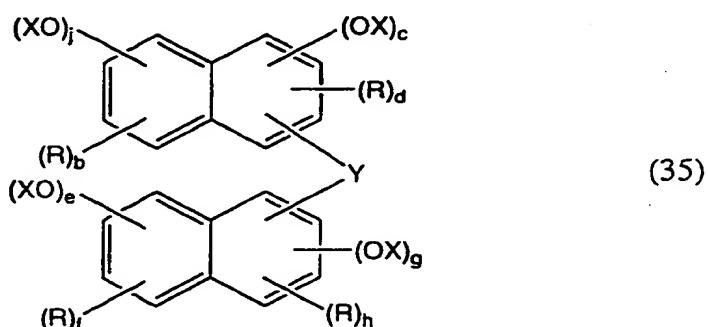


【化34】

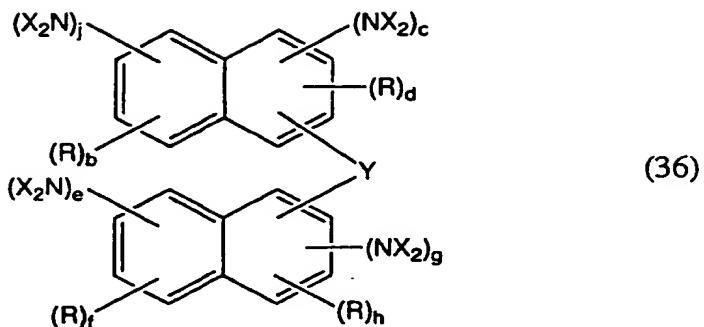


(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

【化35】



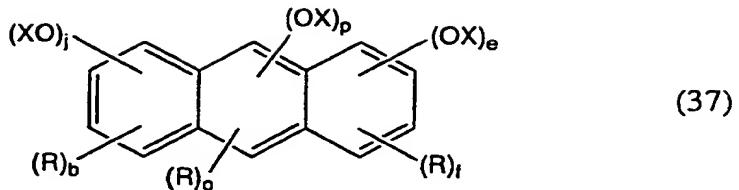
【化36】



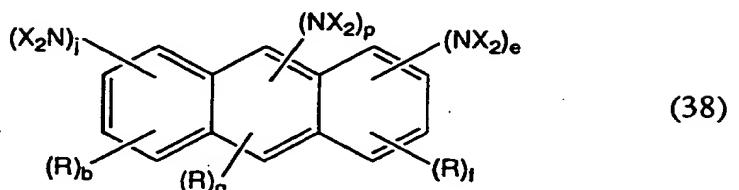
(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、0≤j+b≤4、0≤c+d≤3、0≤e+f≤4、0≤g+h≤3、1≤j+c+e+g≤12である。)

【請求項31】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化37】



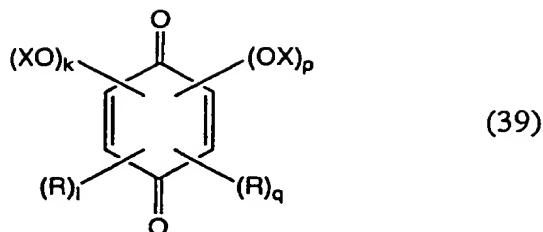
【化38】



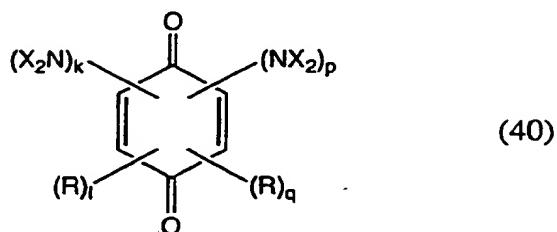
(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。)

【請求項32】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化39】



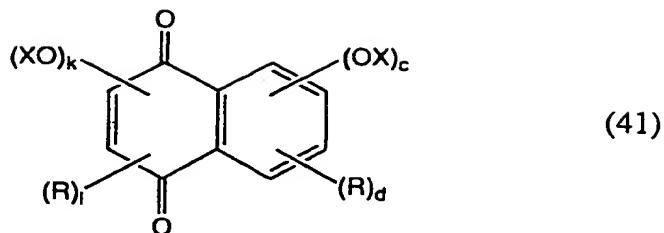
【化40】



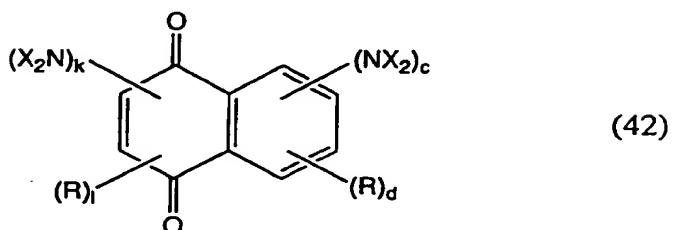
(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leqq k+l \leqq 2$ 、 $0 \leqq p+q \leqq 2$ 、 $1 \leqq k+p \leqq 4$ である。)

【請求項33】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエスチル纖維。

【化41】



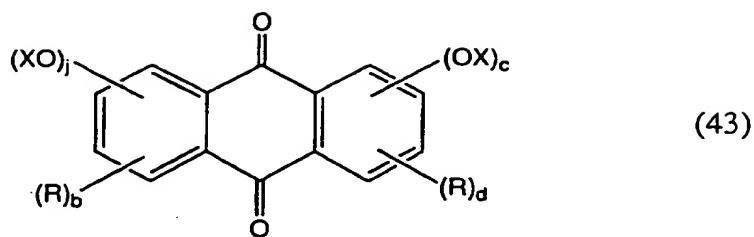
【化42】



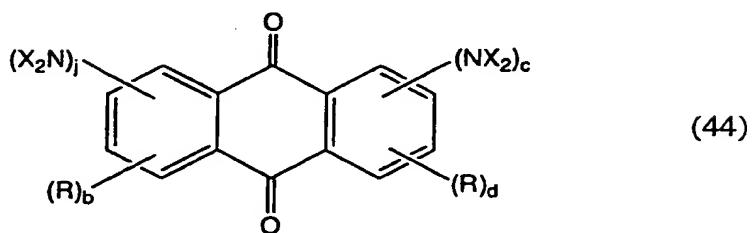
(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。)

【請求項34】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエスチル繊維。

【化43】



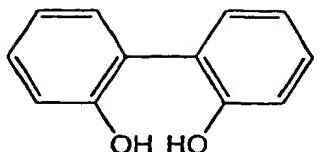
【化44】



(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

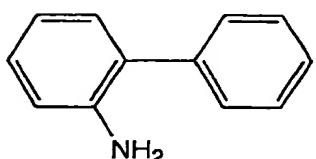
【請求項35】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化45】



(45)

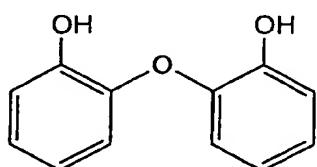
【化46】



(46)

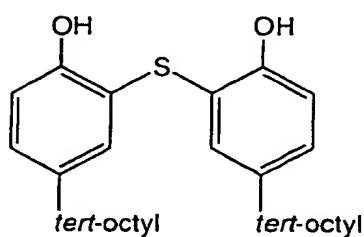
【請求項36】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-*tert*-オクチルフェノール)、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-*tert*-ブチル-p-クレゾール)およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化47】



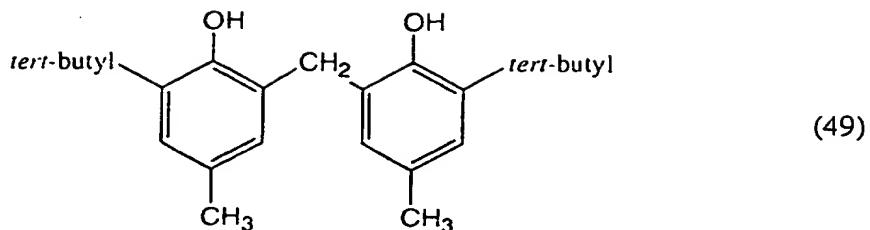
(47)

【化48】



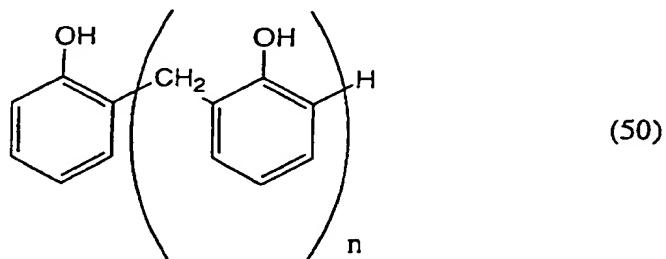
(48)

【化49】



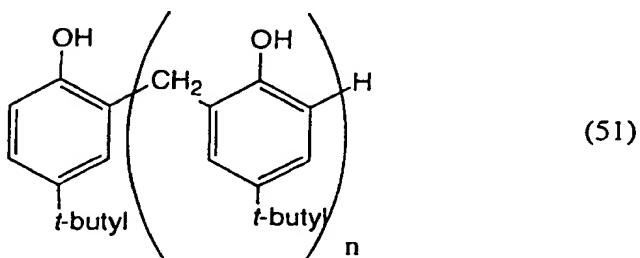
【請求項37】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-*tert*-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化50】



(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

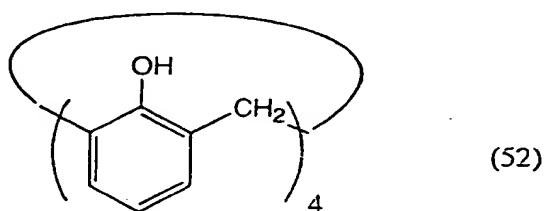
【化51】



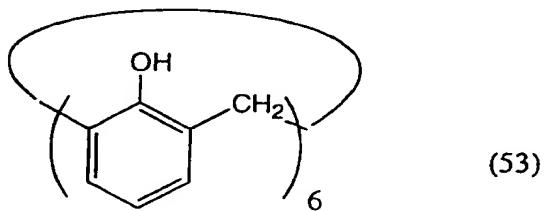
(式(51)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

【請求項38】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

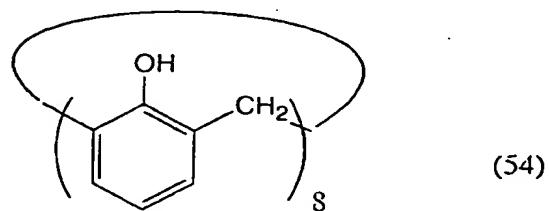
【化52】



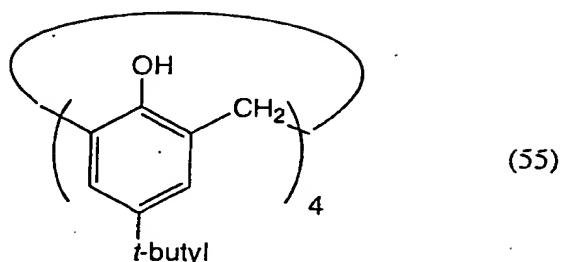
【化53】



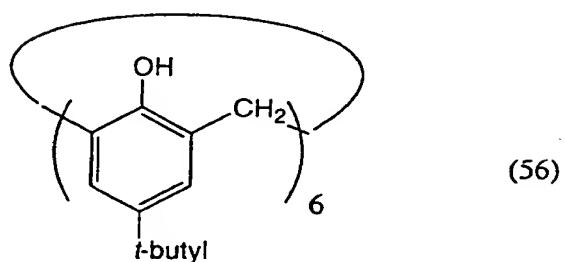
【化54】



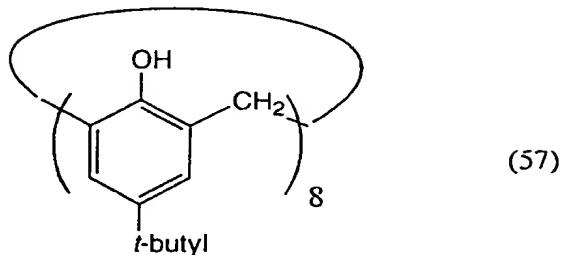
【化55】



【化56】

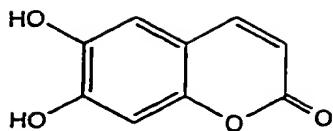


【化57】



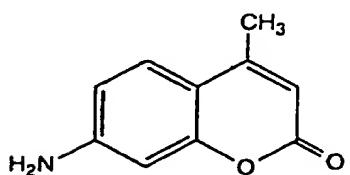
【請求項39】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化58】



(58)

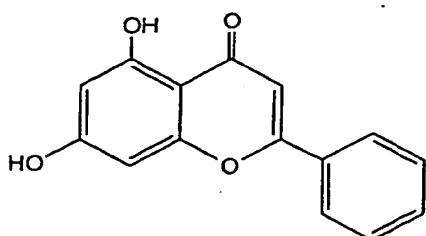
【化59】



(59)

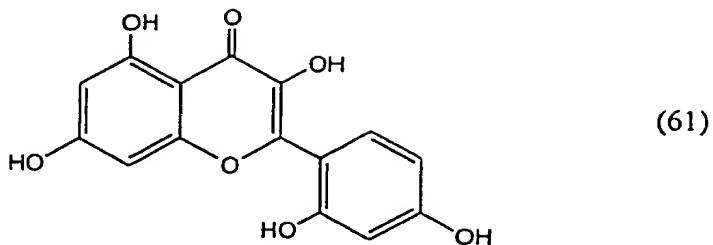
【請求項40】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維

【化60】

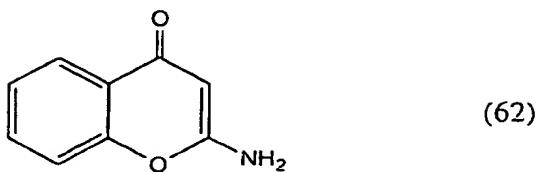


(60)

【化61】

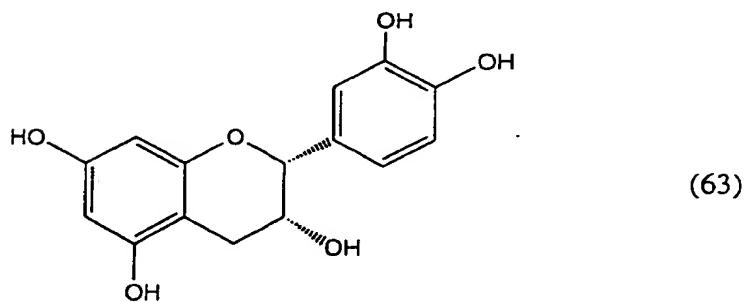


【化62】

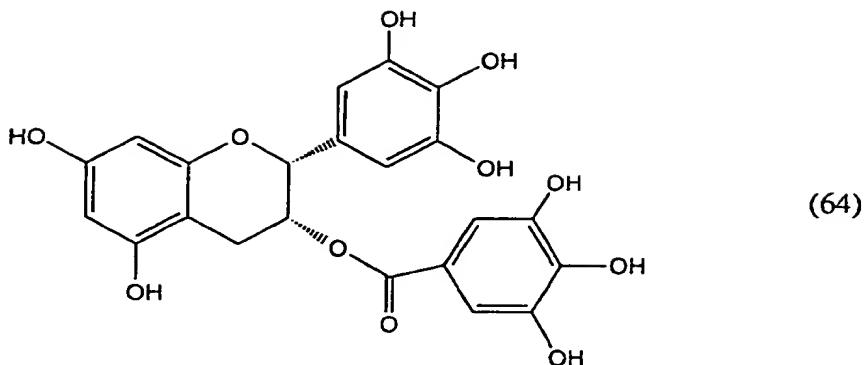


【請求項4 1】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2 2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化63】

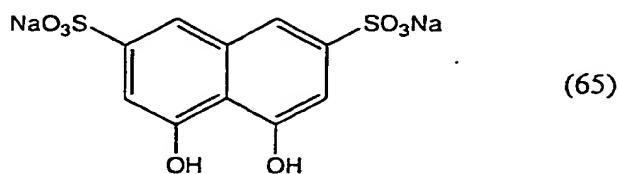


【化64】

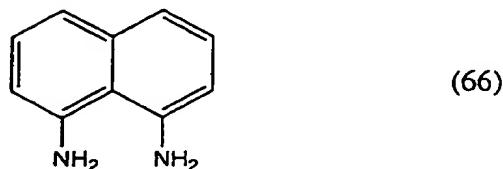


【請求項42】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

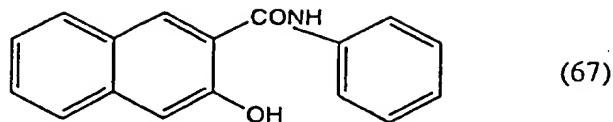
【化65】



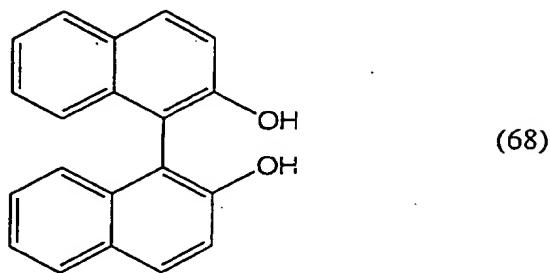
【化66】



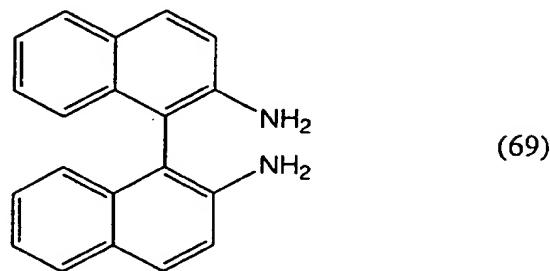
【化67】



【化68】

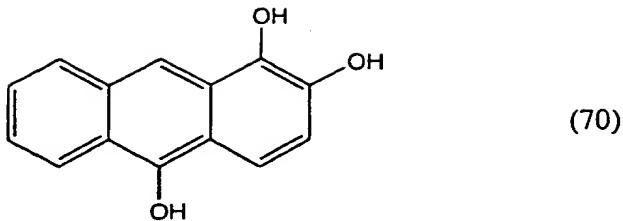


【化69】

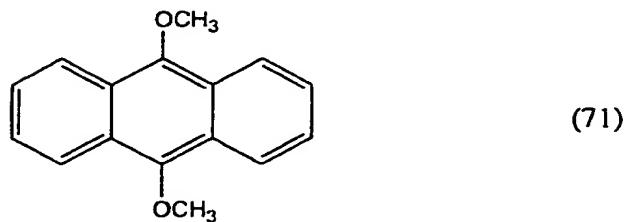


【請求項43】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

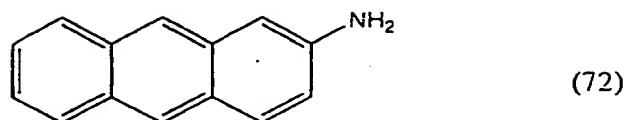
【化70】



【化71】

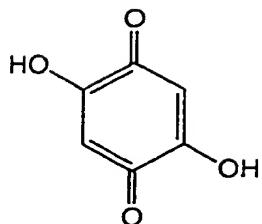


【化72】



【請求項44】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

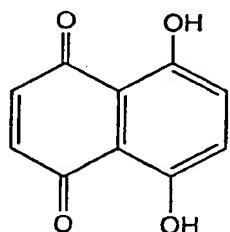
【化73】



(73)

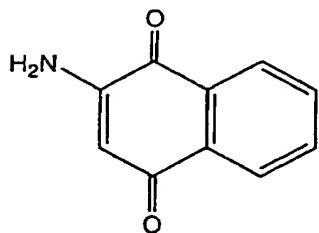
【請求項4 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項2 2記載の産業資材用ポリエステル繊維。

【化74】



(74)

【化75】

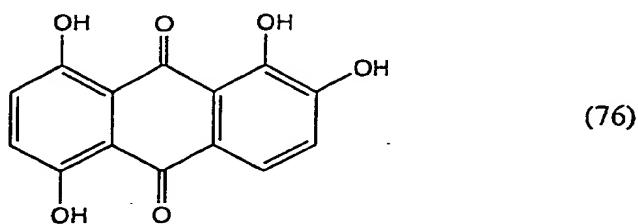


(75)

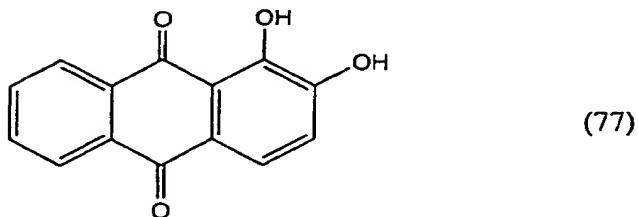
【請求項4 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記

式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の産業資材用ポリエステル繊維。

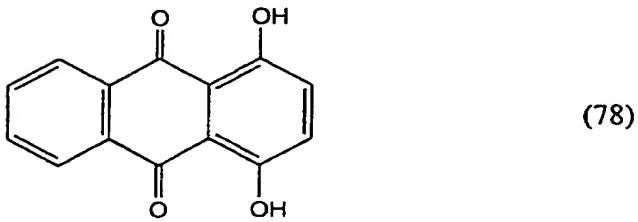
【化76】



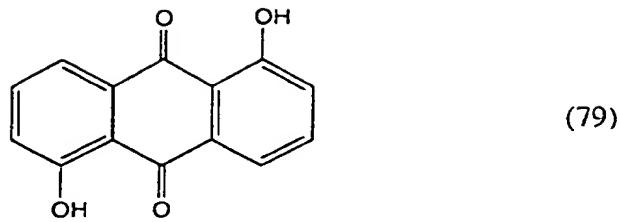
【化77】



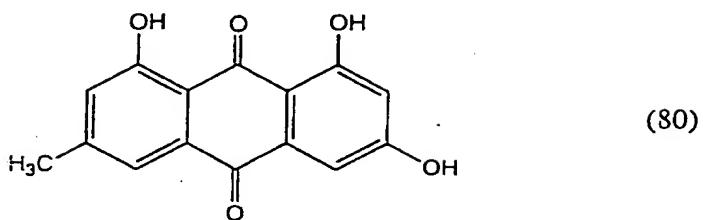
【化78】



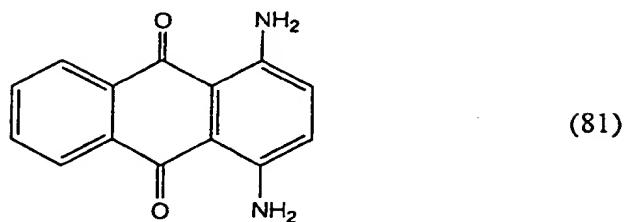
【化 79】



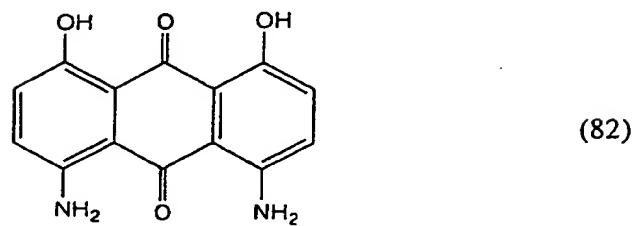
【化 80】



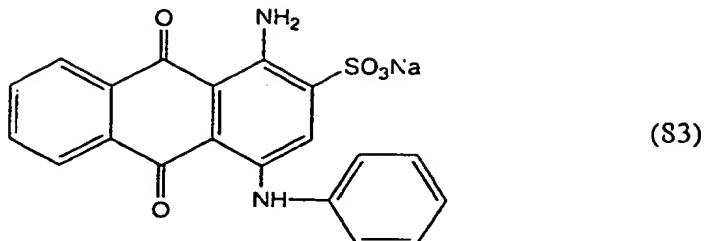
【化 81】



【化 82】



【化83】



【請求項47】ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されることを特徴とする産業資材用ポリエステル繊維。

【請求項48】請求項1～47のいずれかに記載の産業資材用ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項49】ポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して50ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項48に記載の産業資材用ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項50】ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して20ppm以下の量で添加することを特徴とする請求項48に記載の産業資材用ポリエステル繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、産業資材用に適したポリエステル繊維及びその製造方法に関するものである。特に、繊維中に強度低下をもたらす異物を含まず、製糸時の口金汚れが少ないタイヤコードやVベルトなどのゴム補強用途に好適な産業資材用ポリエステル繊維及びその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルタイヤコードに代表されるポリエステル高強力糸は物性面、コスト面でのバランスに優れた有機繊維であり、産業資材用繊維として広くかつ大量に

使用されている。

【0003】

産業資材用ポリエステル繊維には、繊維中に強度低下をもたらす異物が含まれないこと、製糸時に口金汚れの少ないことが特に求められる。これらの問題はその大半がポリエステルの重縮合触媒であるアンチモン化合物に起因することが知られている。特許公報2666502号には特定のビスマス及びセレンを含む三酸化アンチモンを触媒とすることにより製糸時の口金汚れを改善する手法が提案されているが、アンチモン触媒を用いる以上はこの手法によってもアンチモン化合物に起因する異物は完全に除去されることはないと現状であった。特開平2-182914号公報では重縮合触媒としてアンチモン化合物を使用せず、ゲルマニウム化合物を特定量使用する手法が提案されている。しかしながら、かかる手法によると確かに繊維中の異物は低減できるものの、この触媒は非常に高価であるという問題点のみならず、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。一方、アンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外で優れた触媒活性を有する重合触媒としては、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステル繊維は溶融成形時に熱劣化を受けやすく、また著しく着色するという問題点を有する。

【0004】

このように従来の手法では異物を含まず、製糸時の口金汚れが少ない工業生産可能な産業資材用ポリエステル繊維は未だ得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は繊維の強度低下をもたらす異物をレジン中に含まず、製糸時の口金汚れが少ないタイヤコードやVベルトなどのゴム補強用途に好適な産業資材用ポリエステル繊維及びその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、次に示

すのような特性を有する触媒、すなわち、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすような触媒であれば、その触媒を用いて重合したポリエステルの溶融成形時の熱劣化を効果的に抑制できることを見いだした。

【0007】

さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のようにもともとポリエステル重合の触媒活性が低いものにある特定の化合物を共存させることで、驚くべき事に重合触媒として十分な活性を持つようになり、さらに、本触媒はアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を全く用いずとも式(1)および(2)の特性を満足する触媒となり、得られたポリエステルからなる繊維は、繊維の強度低下をもたらす異物をレジン中に含まず、製糸時の口金汚れが少なく産業資材用ポリエステル繊維に好適であることを見出し、本発明に到達した。

(1) 活性パラメータ (AP) : $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275°C、0.1Torrの減圧度で固有粘度が 0.5 dLg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 热安定性指標 (TD) : $TD < 25\%$

(上記式中、TDは固有粘度 0.6 dLg^{-1} のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【0008】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属

、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のように重合触媒として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いて重合されたポリエステルからなる産業資材用ポリエステル纖維及びその製造方法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明はアンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重縮合触媒からなるポリエステルを製糸して得られる、纖維の強度低下をもたらす異物をレジン中に含まず、製糸時の口金汚れが少ない産業資材用ポリエステル纖維及びその製造方法を提供するものである。

【0010】

本発明の産業資材用ポリエステル纖維を製造する際に用いられる重合触媒を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属の他に、これらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオノ酸、酪酸、蔥酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアル

コキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, In, Tl, Pb, Bi, Zr, Hf, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Gd、またはそれらの化合物が好ましい。

【0011】

これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

【0012】

本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物とは、下記一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物である。

【0013】

【化84】



【0014】

【化85】



【0015】

(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0016】

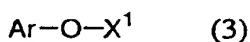
本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物は一般式(1)、(2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香族にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0017】

本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒において特定の化合物として使用される一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物としては、詳しくは、下記一般式(3)および／または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

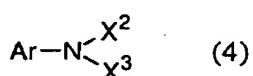
【0018】

【化86】



【0019】

【化87】



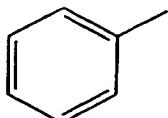
【0020】

(式(3)～(4)中、X¹, X², X³はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、ス

ルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0021】

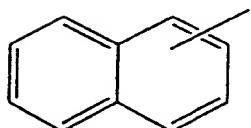
【化88】



(5)

【0022】

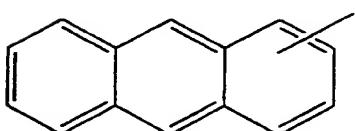
【化89】



(6)

【0023】

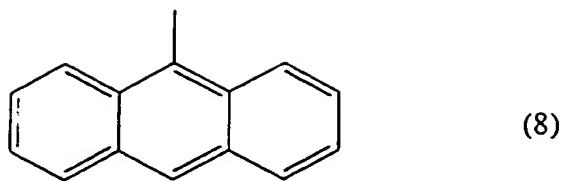
【化90】



(7)

【0024】

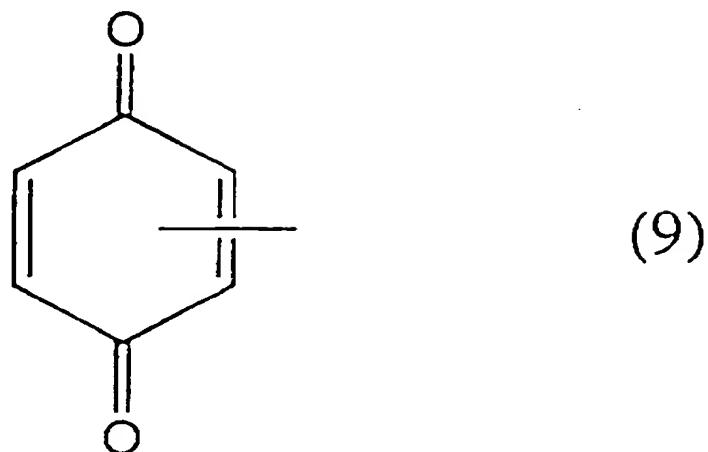
【化91】



(8)

【0025】

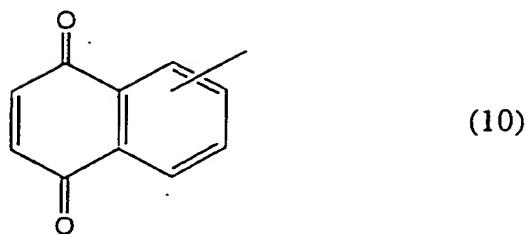
【化92】



(9)

【0026】

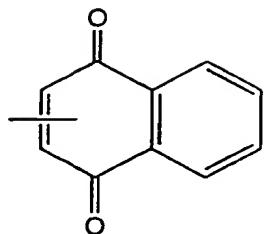
【化93】



(10)

【0027】

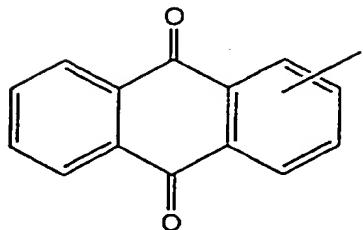
【化94】



(11)

【0028】

【化95】



(12)

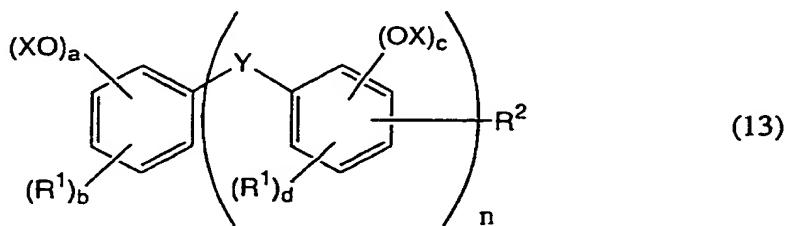
【0029】

Arが一般式(5)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(51)で

表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

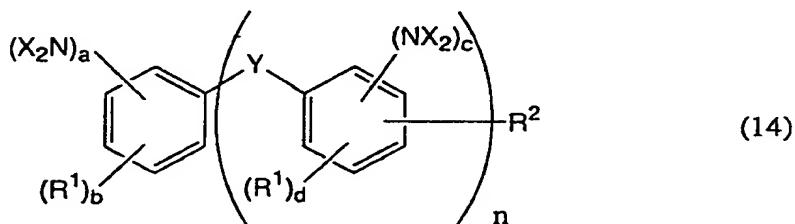
【0030】

【化96】



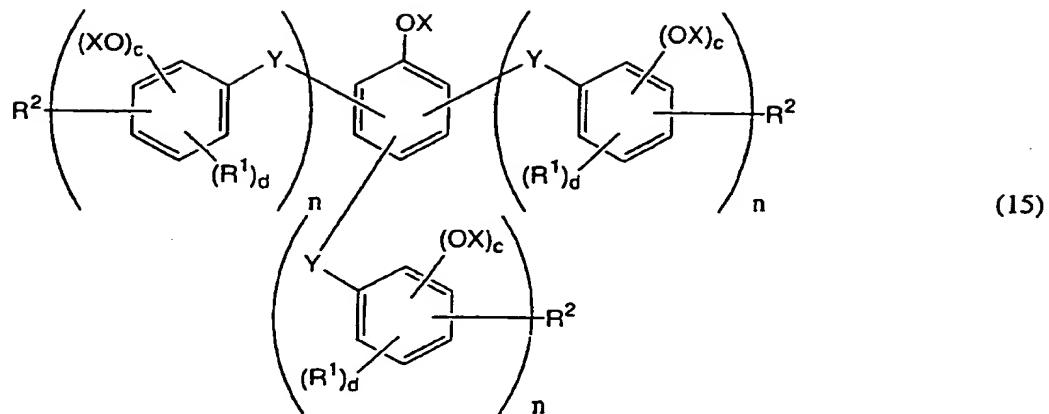
【0031】

【化97】



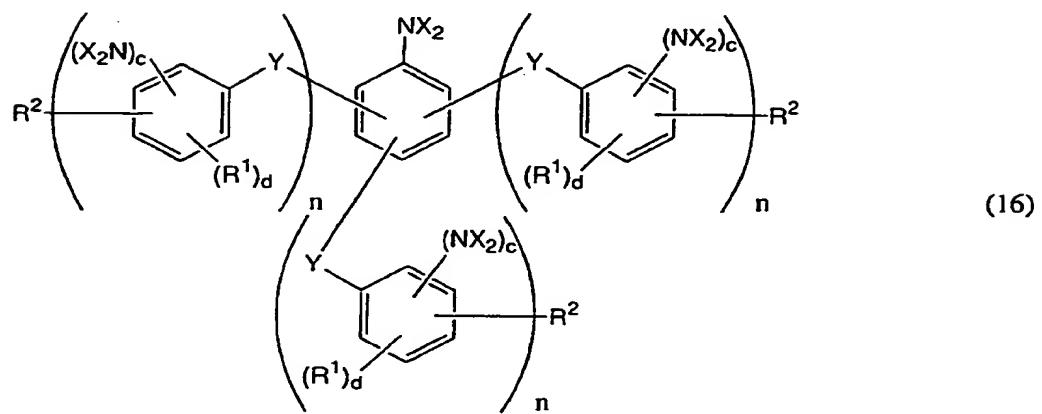
【0032】

【化98】



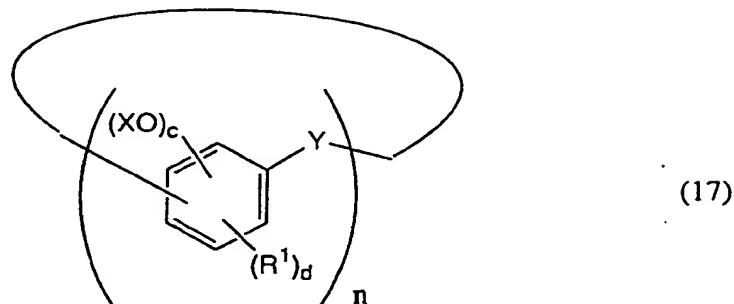
【0033】

【化99】



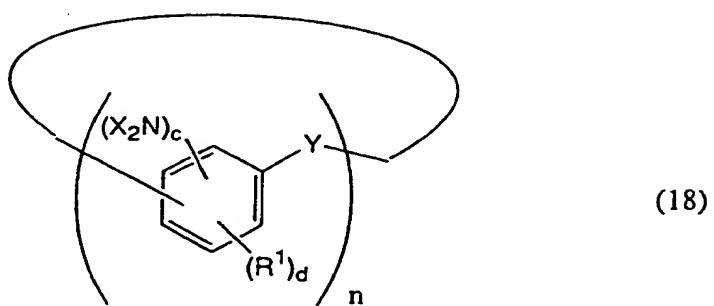
【0034】

【化100】



【0035】

【化101】



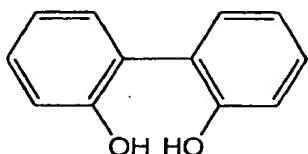
【0036】

(式(13)～(18)中、各 R^1 は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 R^2 は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-0-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホ

スホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 5$ 、 $1 \leqq c+d \leqq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0037】

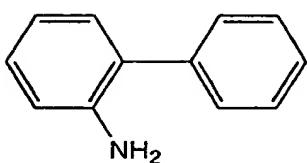
【化102】



(45)

【0038】

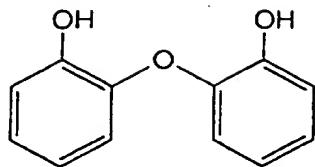
【化103】



(46)

【0039】

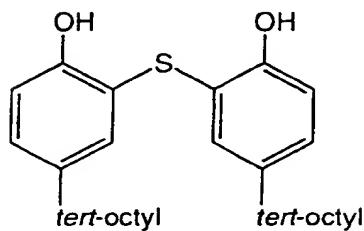
【化104】



(47)

【0040】

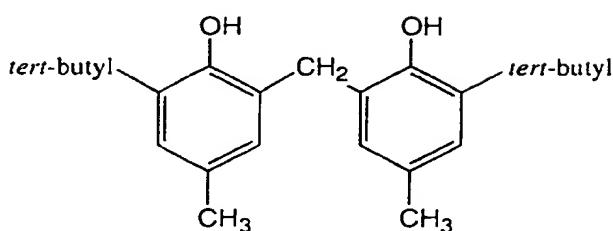
【化105】



(48)

【0041】

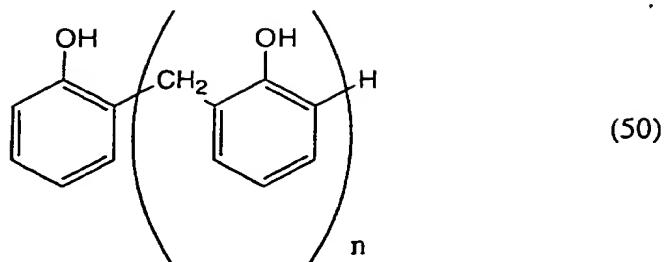
【化106】



(49)

【0042】

【化107】

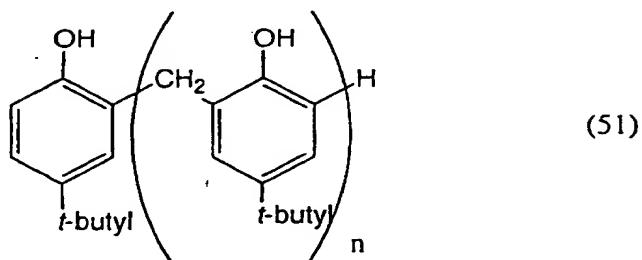


【0043】

(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

【0044】

【化108】

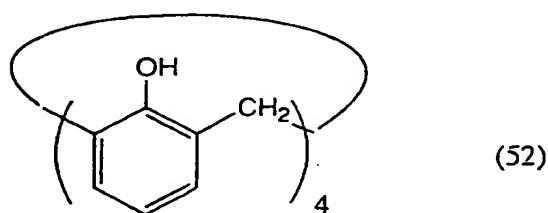


【0045】

(式(51)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

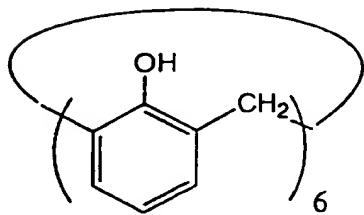
【0046】

【化109】



【0047】

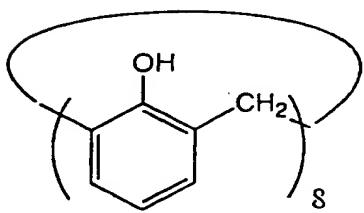
【化110】



(53)

【0048】

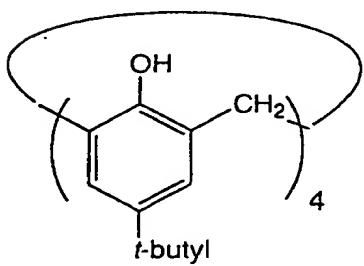
【化111】



(54)

【0049】

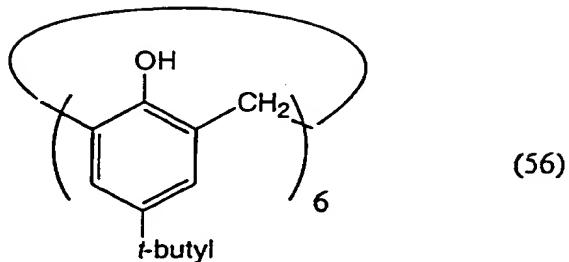
【化112】



(55)

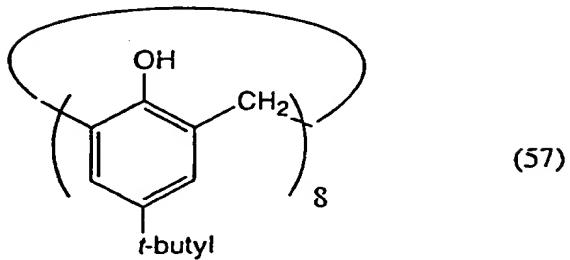
【0050】

【化113】



【0051】

【化114】



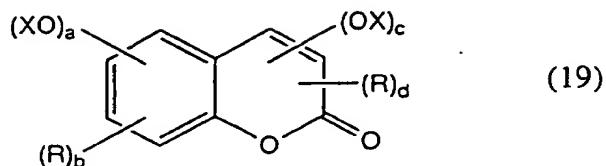
【0052】

Arが一般式(5)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物の
その他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導
体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(2
3)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および
(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表される
ようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロ
マン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体な
どの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘
導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、ま
たはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(5
9)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、
下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式
(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガ

レートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

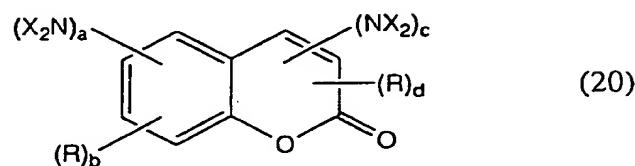
【0053】

【化115】



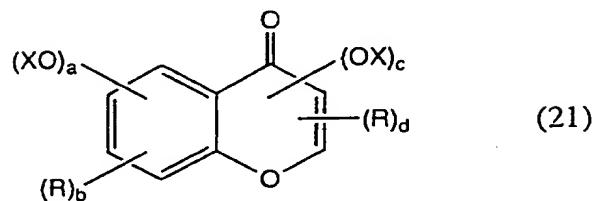
【0054】

【化116】



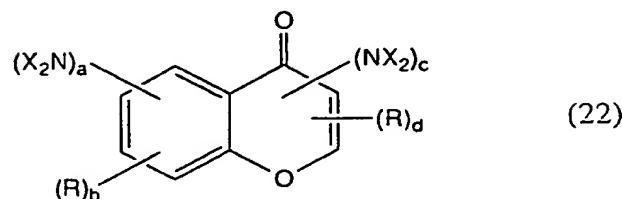
【0055】

【化117】



【0056】

【化118】

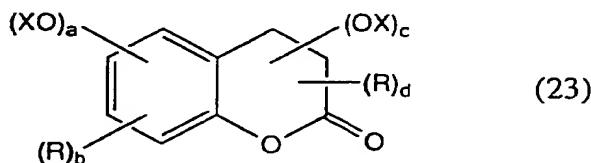


【0057】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

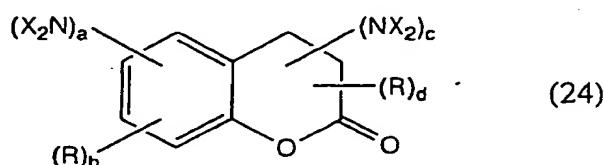
【0058】

【化119】



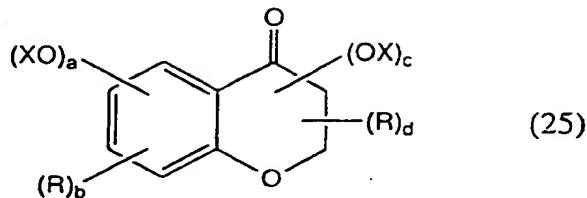
【0059】

【化120】



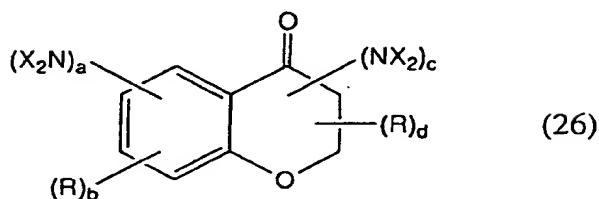
【0060】

【化121】



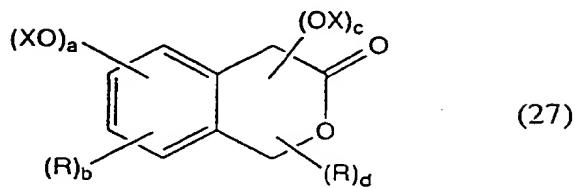
【0061】

【化122】



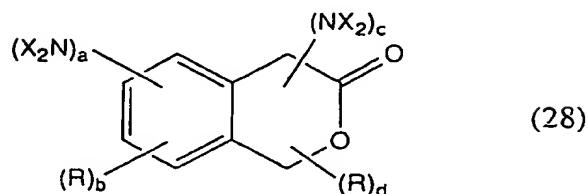
【0062】

【化123】



【0063】

【化124】



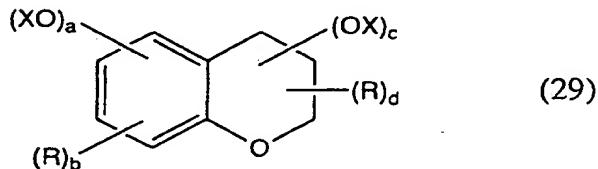
【0064】

(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ

ゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-Oで表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

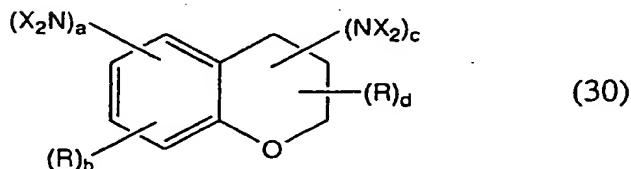
【0065】

【化125】



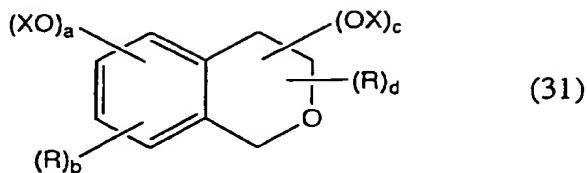
【0066】

【化126】



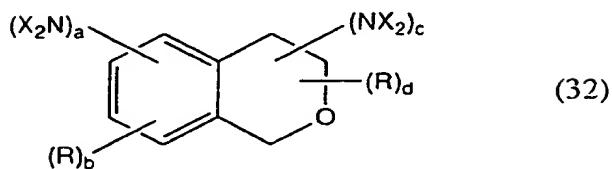
【0067】

【化127】



【0068】

【化128】

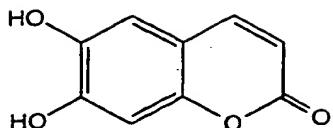


【0069】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leqq a+b \leqq 4$ 、 $0 \leqq c+d \leqq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0070】

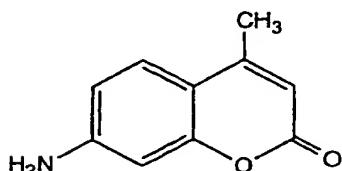
【化129】



(58)

【0071】

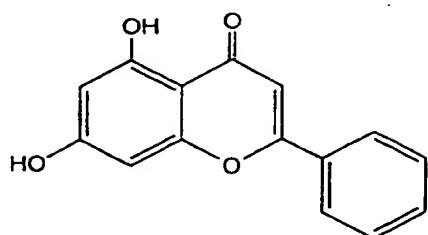
【化130】



(59)

【0072】

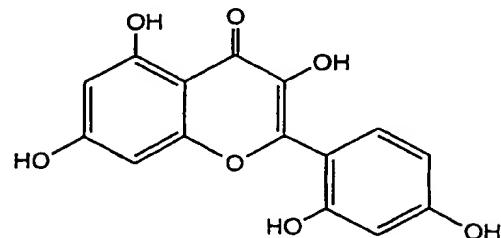
【化131】



(60)

【0073】

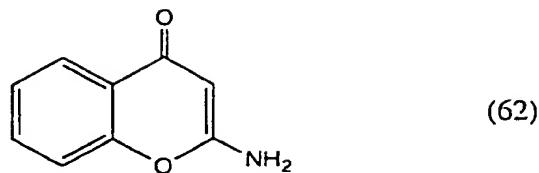
【化132】



(61)

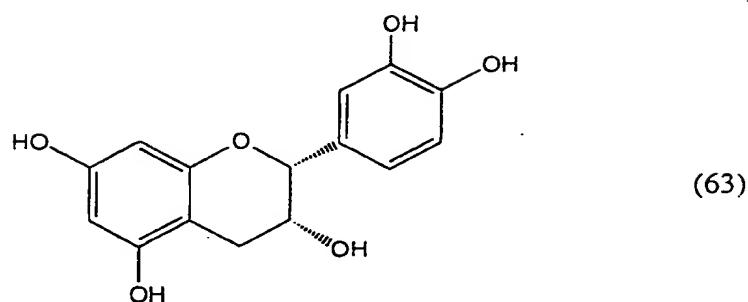
【0074】

【化133】



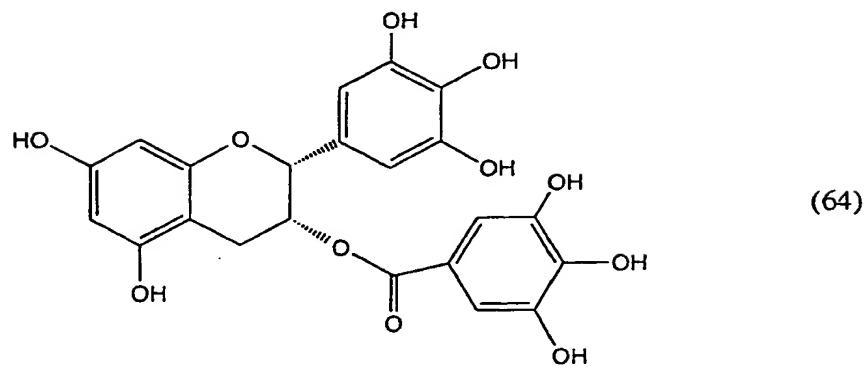
【0075】

【化134】



【0076】

【化135】



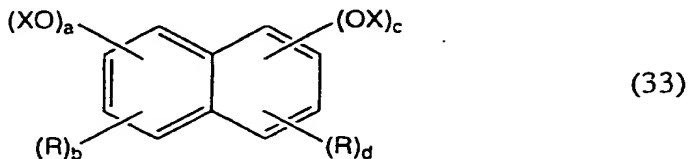
【0077】

Arが一般式(6)で表される $\text{Ar}-\text{O}-\text{X}^1$ または $\text{Ar}-\text{N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが

挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

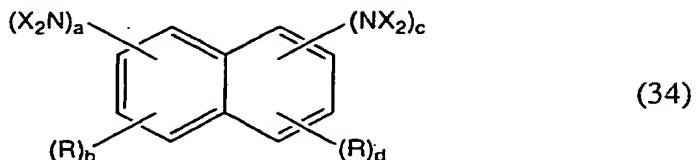
【0078】

【化136】



【0079】

【化137】



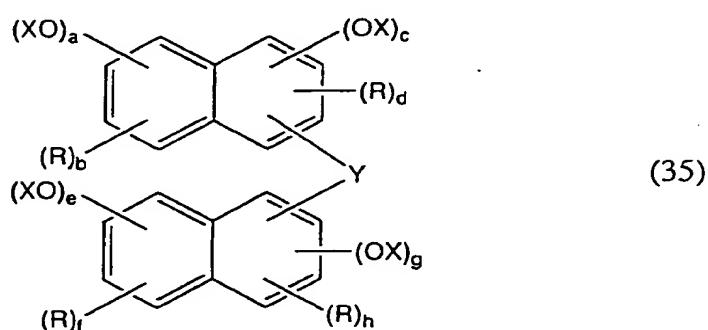
【0080】

(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニ

ルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、
例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水
素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やア
リール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいて
もよい。)

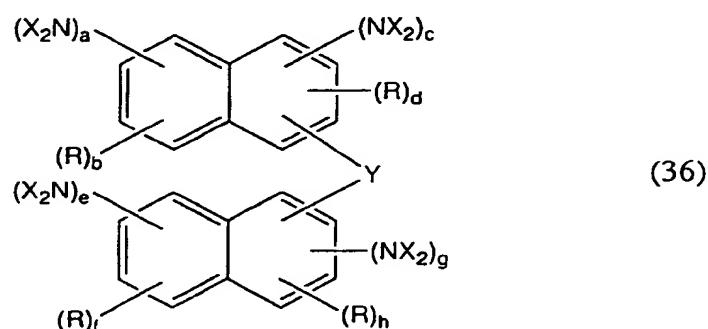
【0081】

【化138】



【0082】

【化139】



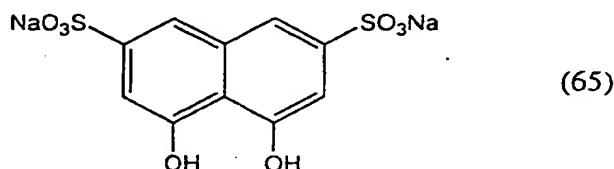
【0083】

(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ
ゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)

-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、0≤j+b≤4、0≤c+d≤3、0≤e+f≤4、0≤g+h≤3、1≤j+c+e+g≤12である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

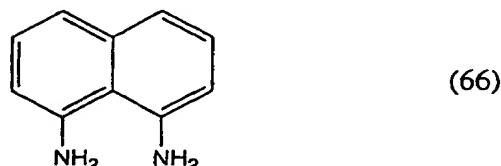
【0084】

【化140】



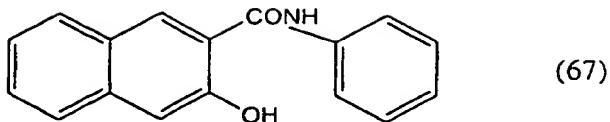
【0085】

【化141】



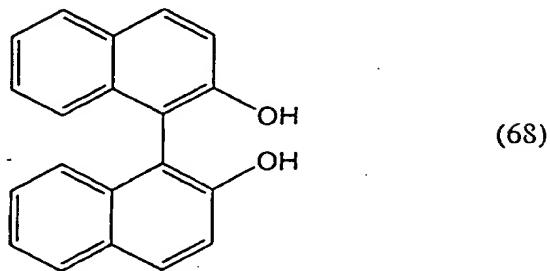
【0086】

【化142】



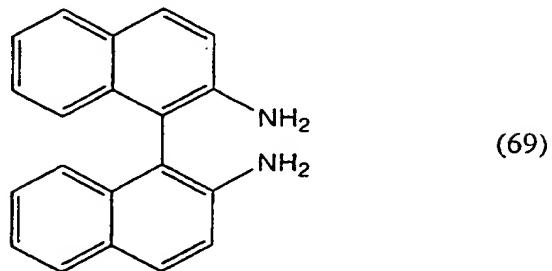
【0087】

【化143】



【0088】

【化144】



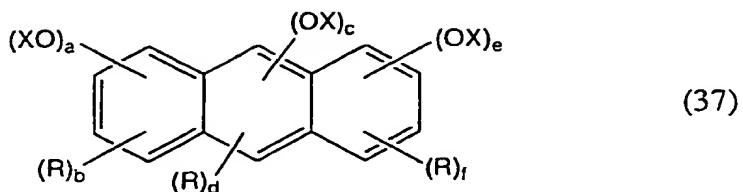
【0089】

Arが一般式(7)または(8)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(

72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

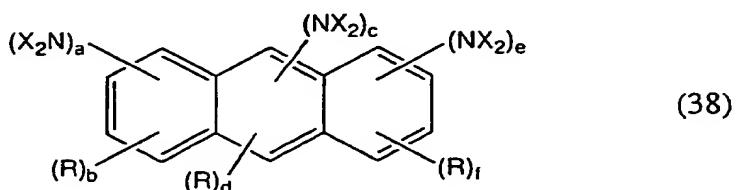
【0090】

【化145】



【0091】

【化146】



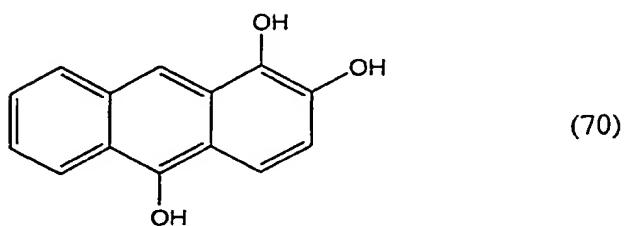
【0092】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0

または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

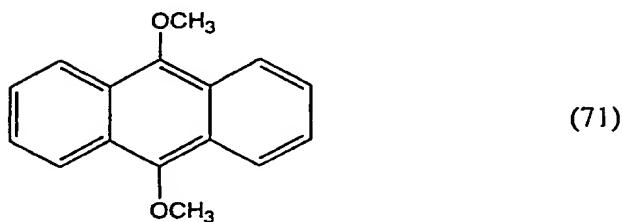
【0093】

【化147】



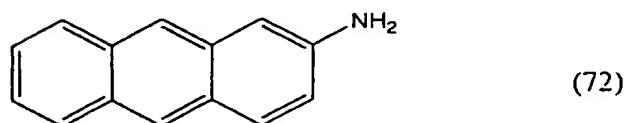
【0094】

【化148】



【0095】

【化149】



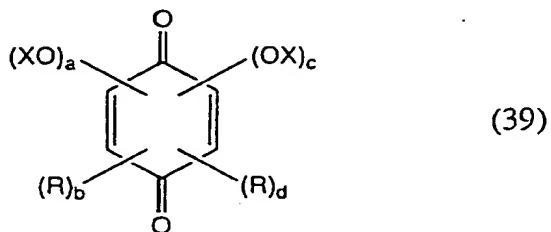
【0096】

Arが一般式(9)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導

体などが挙げられ、これらの中でも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

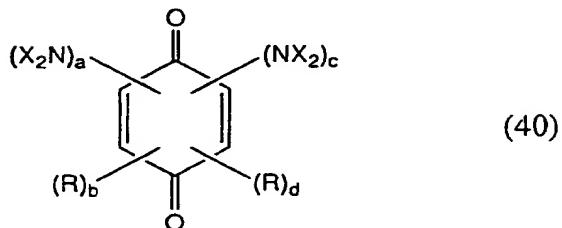
【0097】

【化150】



【0098】

【化151】



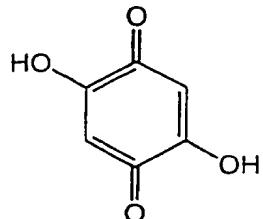
【0099】

(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、0≤

$k+1 \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0100】

【化152】



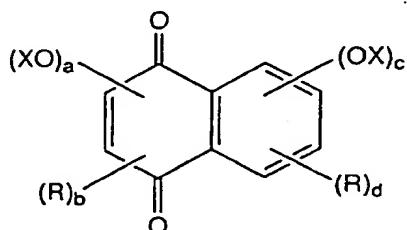
(73)

【0101】

Arが一般式(10)または(11)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0102】

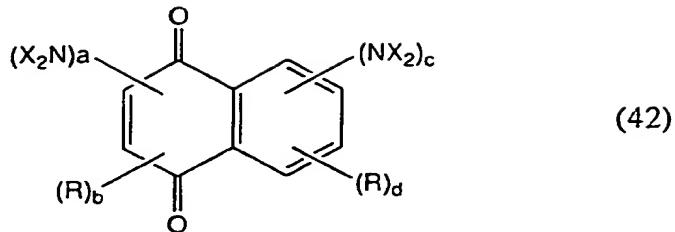
【化153】



(41)

【0103】

【化154】

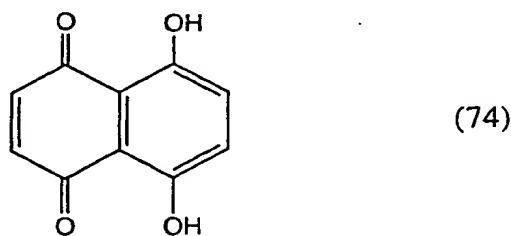


【0104】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

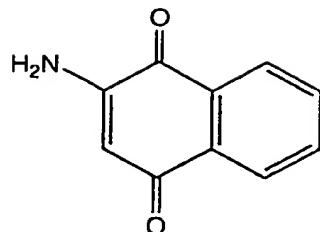
【0105】

【化155】



【0106】

【化156】



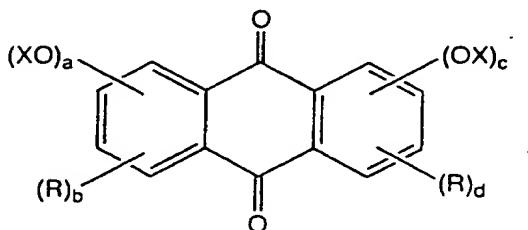
(75)

【0107】

Arが一般式(12)で表されるAr-O-X¹またはAr-N(-X²)-X³の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0108】

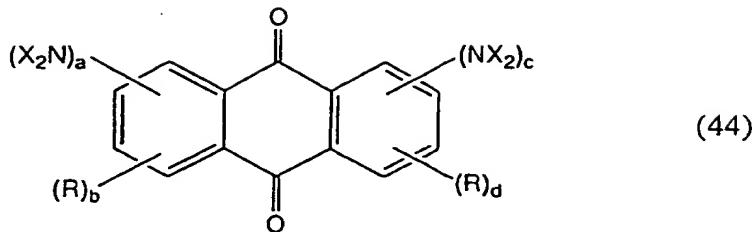
【化157】



(43)

【0109】

【化158】

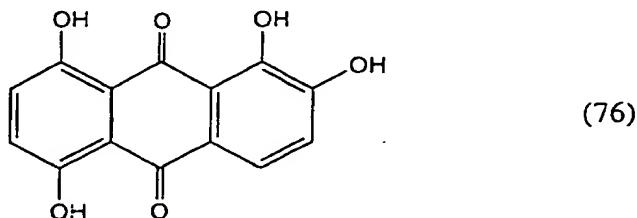


【0110】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

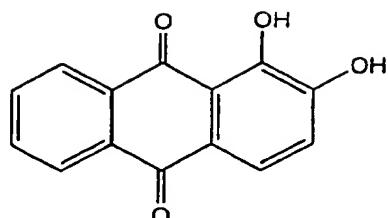
【0111】

【化159】



【0112】

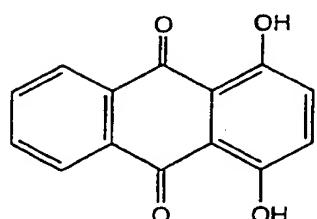
【化160】



(77)

【0113】

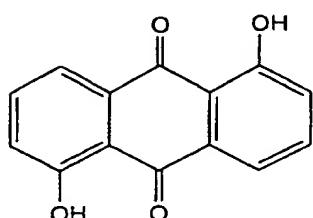
【化161】



(78)

【0114】

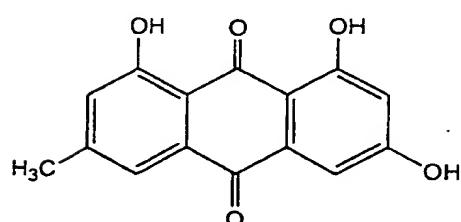
【化162】



(79)

【0115】

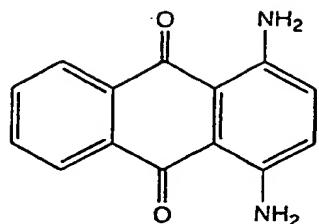
【化163】



(80)

【0116】

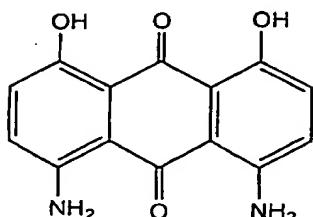
【化164】



(81)

【0117】

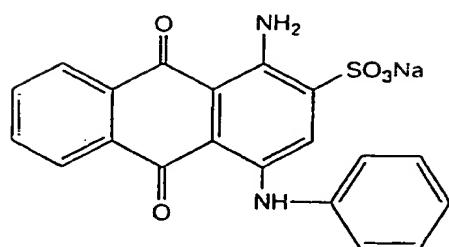
【化165】



(82)

【0118】

【化166】



(83)

【0119】

このような特定の化合物の使用量としては、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のモル数に対して0.01～100モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.05～50モル

の範囲であることである。

【0120】

また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたポリエステルからなる産業資材用ポリエステル繊維及びその製造方法を提供するものである。本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属またはその化合物であることが好ましい。また本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが好ましい。

【0121】

本発明の産業資材用ポリエステル繊維の製造に用いられるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa,K,Rb,Cs,Be,Ca,Sr,Si,V,Cr,Ru,Rh,Pd,Te,Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na,K,Rb,Cs,Be,Si,Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酛酸、蔥酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネットなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

【0122】

本発明で述べるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、既に述べた一般式（1）および／または（2）の構造を有する化合物か

らなる群より選ばれる化合物が好ましい。

【0123】

本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。また、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。本発明におけるポリエステルの重合は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合はテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0124】

本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。本発明におけるポリエステルの重合に用いられる触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。またアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物と特定の化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0125】

なお、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用して本発明の産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、ポリエステル中

に異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上になるとコスト的に不利となるため好ましくない。本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0126】

また、本発明で用いられる産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

【0127】

本発明で用いられる産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルは、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。また、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および／またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

【0128】

ジカルボン酸としては、succinic acid、malonic acid、maleic acid、glutaric acid、adipic acid、pimelic acid、stearic acid、azelaic acid、sebacic acid、decanoic acid、dodecanoic acid、tetradecanoic acid、hexadecanoic acid、1,3-cyclobutanedicarboxylic acid、1,3-cyclopentanedicarboxylic acid、

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-*p,p'*-ジカルボン酸、バモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0129】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、ブロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0130】

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,1-オデカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリ

コール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0131】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0132】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0133】

環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチル- β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0134】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0135】

本発明においては、上記のジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるポリエステルは、その繰り返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位

またはエチレンナフタレートであることが特に好ましい。

【0136】

本発明で用いられる産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒を用いたPETの重合は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、 2.5kgcm^{-2} の加圧下245°Cにて、生成する水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245°Cで10分間以上攪拌する。引き続き、50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとして、さらに275°C、0.1Torrで一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行い固有粘度が 0.5 dl g^{-1} 以上のPETを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

【0137】

本発明で用いられる産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒は、活性パラメータ(AP)が $\text{AP(min)} < \text{T(min)} * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $\text{AP(min)} < \text{T(min)} * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $\text{AP(min)} < \text{T(min)}$ である。ただし、APは上記した方法により固有粘度が 0.5 dl g^{-1} のPETを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは市販の三酸化ニアンチモン、例えばALDRICH製のAntimony(III) oxide、純度99.999%を使用し、これを約 10g l^{-1} の濃度となるようにエチレングリコールに150°Cで約1時間攪拌して溶解させた溶液を、生成PET中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05mol\% になるように添加する。

【0138】

本発明で用いられる産業資材用ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒を用いて重合したPETは、熱安定性指標(TD)が $\text{TD} < 25\%$ を満たさなければならない。ただし、TDは固有粘度 0.6 dl g^{-1} のPET1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの固有

粘度の減少率(%)である。好ましくはTD<22%であり、さらに好ましくはTD<18%である。TDが25%以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、著しい着色を招いてしまう。また本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ (LP) が $LP(\text{min}) > T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。ただし、LPは上記した方法により固有粘度が 0.3dlg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。また、本発明でいうポリエステル重合の触媒活性を実質的に有する触媒は、活性パラメータ (AP) が $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$ である。

【0139】

さらに、前記ポリエステル中には少量の他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、染色改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、不活性微粒子その他の添加剤が含有されていてもよい。特に不活性微粒子を添加する場合は外部析出法および内部析出法のいずれも採用可能である。

【0140】

かかるポリエステルを得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。溶融重合後に固相重合等の工程でポリエステルの重合度をさらに向上させることはもちろん好ましいことである。

【0141】

本発明のポリエステル繊維の製造においては、常法の製糸条件を採用できるが、紡糸速度は1500～5000m／分、好ましくは2000～5000m／分で紡糸される。1500m／分以下の紡糸速度では生産性が低くコストの高いものとなってしまい、実用的でない。

【0142】

また、5000m／分以上で紡糸することは、理論的な生産性を考えると好ましいが、紡糸時に発生する、随伴流の制御など工学的に解決しなければならない問

題が大きくなり、紡糸装置などの改造を実施しなければ、紡糸での糸切れが多發し、好ましくない。

【0143】

このように引き取った紡出糸はいったん巻き取って、延伸工程を経ても良いし、いったん巻き取ることなく、引き続き延伸を行い、延伸糸として使用しても良い。

【0144】

いずれの場合においても1.3倍以下の延伸倍率では産業資材用で利用しうる十分な強度が得られない。また、通常の延伸工程では3.5倍以上の延伸を安定的に行う事は困難である。

【0145】

産業資材用ポリエステル繊維としては 6 g/d 以上の破断強度と12%以上の破断伸度を有することが好ましく、 7 g/d 以上の破断強度を有する事がさらに好ましい。

【0146】

【実施例】

以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお各種特性の評価方法は下記の方法に従った。

【0147】

固有粘度：ポリマーを 0.4 g/dl の濃度でパラクロロフェノール/テトラクロロエタン=6/4混合溶媒に溶解し、30℃において測定した。

【0148】

異物量：ポリエステルを 0.1 mm の2軸延伸フィルムに製膜し、フィルム 1 g あたりの異物量を目視観察し、フィルム 1 g あたりの個数で表した。

【0149】

（実施例1）

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに対し、重縮合触媒として 5g/l 濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として 0.3mol\% とアリザリンを酸成分に対して 0.2mol\% 加えて、窒素雰囲気下常圧にて

245°Cで10分間攪拌した。次いで50分間を要して275°Cまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275°C、0.1Torrで重縮合反応を行った。ポリエチレンテレフタレートのIVが 0.5 dLg^{-1} に到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記方法でIVが 0.6 dLg^{-1} のポリエチレンテレフタレートを重合し熱安定性指標(TD)を求めた。溶融試験後のIVならびにTDの値を表1に示す。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230°C、0.01mmHgの真空下で固相重合を実施し、IVが1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310°Cで紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず、製糸性も良好であった。異物は0個/gであった。

【0150】

(実施例2～26、および比較例1)

触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびPETのIVが 0.5 dLg^{-1} に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のIVならびにTDの値を表1、2、3、4、5に示す。ただし、添加量はPET中の酸成分に対する値である。金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230°C、0.01mmHgの真空下で固相重合を実施し、IV1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310°Cで紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず、製糸性も良好であった。確認された異物の数を表1、2、3、4、5に示す。比較例1は重合時間が長くなる欠点を有する。

【0151】

(比較例2および3)

触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表5に示すが、180分以上重合を行っても、IVが0.5に達しなかった。

【0152】

(比較例4)

触媒を三酸化アンチモンに変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はPET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%とした。PETのIVが 0.5 dLg^{-1} に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のI

VならびにTDの値を表5に示す。ポリマーのIVが0.63になったところでポリマーを常法に従ってチップ化し、さらに230℃、0.01mmHgの真空下で固相重合を実施し、IV1.0のポリエステルチップを得た。これを紡糸温度310℃で紡糸したところ口金汚れがかなり見られ、製糸性は悪かった。またレジンは黒ずんでおり、異物もかなり多く見られた。

【0153】

(比較例5)

キナリザリンを加えなかったこと以外は実施例2と同様にしてPETを重合しようとした。PETのIVが 0.3 dLg^{-1} に到達するまでに要した時間を表6に示す。

【0154】

(比較例6)

酢酸ナトリウムを加えなかったこと以外は実施例2と同様にしてPETを重合しようとした。PETのIVが 0.3 dLg^{-1} に到達するまでに要した時間を表6に示す。

【0155】

【表1】

	重合触媒		ポリエスチル 異物(個/8)
	触媒組成	添加量	
実施例1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol% 0.2mol%	55 0.46 23 0
実施例2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.1mol% 0.2mol%	63 0.46 23 0
実施例3	酢酸カリウム モリン	0.05mol% 0.2mol%	59 0.5 17 1
実施例4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン	0.03mol% 0.1mol%	85 0.48 20 1
実施例5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol% 0.1mol%	67 0.47 22 0
実施例6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol% 0.1mol%	61 0.47 22 1
実施例7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノン	0.1mol% 0.5mol%	63 0.47 22 1
実施例8	酢酸ベリリウム エビガロカテキンガレート	0.08mol% 0.15mol%	72 0.49 18 1

*: IV0.5d1g⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6d1g⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。***: IVが0.6d1g⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平11-2707

【0156】

【表2】

	重合触媒 触媒組成	添加量	重合時間[min]*	溶融試験後IV(dig ⁻¹)**	TD(%)***	ポリエスチル 異物(個/g)
実施例9	酢酸ナトリウム カリックス[8]アレーン	0.05mol%				
実施例10	酢酸コバルト キナリザリン	0.08mol%	53	0.48	20	0
実施例11	酢酸亜鉛	0.01mol%				
	1,4-ジアミノアントラキノン	0.05mol%	80	0.46	23	0
実施例12	酢酸マンガン カリックス[8]アレーン	0.008mol%				
	鉄(III)アセチルアセトネート 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン	0.01mol%	85	0.47	22	0
実施例13		0.02mol%				
		0.08mol%	50	0.5	17	0
実施例14	酢酸ニッケル アンスラロビン	0.05mol%	77	0.47	22	1
実施例15	ルテニウムアセチルアセトネート エスクレチン	0.1mol%				
		0.1mol%	85	0.47	22	0
		0.2mol%	86	0.47	22	0

*: IVが0.5dig⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

**: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平11-27079

【0157】

【表3】

	重合触媒		ポリエスチル			
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後の $d_1 g^{-1}$ **	Tg(%)***	異物(個/g)
実施例16	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	87	0.47	22	0
実施例17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ ン酸二ナトリウム	0.2mol% 0.1mol%	74	0.46	23	1
実施例18	酢酸パラジウム エモジン	0.5mol% 0.5mol%	62	0.46	23	0
実施例19	酢酸銀 アンスラロビン	0.1mol% 0.3mol%	79	0.46	23	0
実施例20	テトラブトキシリカルコニウム p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	50	0.49	18	1
実施例21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol%	61	0.46	23	0
実施例22	酢酸セシウム エビガロカテキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	77	0.47	22	0

*: 1V0.5d $l g^{-1}$ のPETを重合するのに要した重合時間。**: 1Vが0.6d $l g^{-1}$ のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの1V。***: 1Vが0.6d $l g^{-1}$ のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときの1Vの減少率(%)。

特平11-27079

【0158】

【表4】

	重合触媒			ポリエスチル		
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験管IV(dig ⁻¹)**	TG(%)***	異物(個/g)
実施例23	酢酸ルビジウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン	0.05mol%				
実施例24	酢酸インジウム 2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル	0.2mol%	69	0.49	18	0
実施例25	酢酸ランタン キナリザリン	0.05mol%	115	0.47	22	2
実施例26	テトラエトキシシンラン モリン	0.1mol% 0.2mol%	94 65	0.47 0.46	22 23	0 1

*: IV0.5dig⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。***: IVが0.6dig⁻¹のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、
窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

特平11-27079

【0159】

【表5】

	重合触媒			ポリエスチル				
	触媒組成			添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg) ^{**}	TD(%)***	異物(個/g)
比較例1	酢酸リチウム キナリザリン	0.005mol% 0.01mol%	165	0.52	13	0		
比較例2	酢酸リチウム	0.3mol%	180以上	-	-	-		
比較例3	アリザリン	0.2mol%	180以上	-	-	-		
比較例4	三酸化アンチモン	0.05mol%	65	0.46	23	15		

*: IVが0.5dIg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。**: IVが0.6dIg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIV。

***: IVが0.6dIg⁻¹のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130°Cで12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300°C、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0160】

【表6】

	重合触媒		
	触媒組成	添加量	重合時間(min)****
比較例4	酢酸ナトリウム	0.1mol%	144
比較例5	キナリザリン	0.2mol%	162

**** : IV0.3dg⁻¹のPETを重合するのに要した重合時間。

【0161】

【発明の効果】

本発明により、纖維の強度低下をもたらす異物をレジン中に含まず、製糸時の口金汚れが少ないタイヤコードやVベルトなどのゴム補強用途に好適な産業資材用ポリエステル纖維及びその製造方法を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、纖維の強度低下をもたらす異物をレジン中に含まず、製糸時の口金汚れが少ないタイヤコードやVベルトなどのゴム補強用途に好適な産業資材用ポリエステル纖維を提供する。

【解決手段】アンチモン化合物又はゲルマニウム化合物を用いることなく特定のパラメーターを満たす触媒を用いてポリエステルを重合し、纖維化する。

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社